

DIALOG (R) File 352:DERWENT WPI
(c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

COPY

004505258

WPI Acc No: 86-008602/198602

XRAM Acc No: C86-003614

Two-phase sepd. polymerisation under strong alkaline conditions - forms
ultra high molecular wt. linear polyarylene sulphide(s)

Patent Assignee: KUREHA KAGAKU KOGYO KK (KURE); KUREHA CHEM IND CO LTD
(KURE)

Inventor: IWASAKI T; KATTO T; LIZUKA Y; SHIKI Z

Number of Countries: 007 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 166368	A	19860102	EP 85107575	A	19850619		198602 B
JP 61007332	A	19860114	JP 84126725	A	19840620		198608
JP 61066720	A	19860405	JP 84188533	A	19840908		198620
US 4645826	A	19870224	US 85746252	A	19850618		198710
CA 1236642	A	19880510					198823
JP 88033775	B	19880706					198830
EP 166368	B	19911121					199147
DE 3584692	G	19920102					199202
JP 92064533	B	19921015	JP 84188533	A	19840908	C08G-075/02	199246

Priority Applications (No Type Date): JP 84188533 A 19840908; JP 84126725 A 19840620

Cited Patents: A3...8738; DE 3030488; EP 100536; EP 104560; EP 40747; JP 53136100; JP 59022926; No-SR. Pub; FR 2388846

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
EP 166368	A	E	37			
Designated States (Regional): DE FR GB NL						
EP 166368	B					
Designated States (Regional): DE FR GB NL						
JP 92064533	B		8	Based on		JP 61066720

Abstract (Basic): EP 166368 A

A process for producing a high molecular wt. to ultra-high molecular wt. linear polyarylenesulphide is a two-phase sepd. polymerisation comprising steps: (I) dissolving an aryene sulphide prepolymer (I) (with a melt viscosity of 5-3,000 poise at 310 deg. C, shearing rate = 200 (sec.)⁻¹) in a non-good solvent (II), under strongly alkaline conditions (pH 9.5-14 when diluted 10-fold with water) at 245-290 deg. C, into a liq.-liq. two-phase sepd. state which is maintained for 1-50 hours to convert into high molecular wt. polymer and (2) sepg. the polymer from the system and purifying the polymer after neutralisation.

(I) is prepd. by homogeneous soln. polymerisation of an alkali metal sulphide (III) and a dihalo-aromatic cpd. (IV) in an organic amide contg. 0.5-2.4 mole of water/mole of (III) at 180-240 deg. C until conversion of (IV) becomes 70-98 mole% and residual (III) becomes 30 mole% or less. 2.5-7.0 moles of water/mole of (III) is added and then the two-phase sepd. polymerisation is carried out.

USE/ADVANTAGE - Low cost production without the need for crosslinkers or organic salts. Moulded articles have excellent mechanical properties. Esp. useful is an ultra-high linear polyarylenesulphide having a melt viscosity of 7,000 poise or higher.

Dwg. 0/0

Abstract (Equivalent): EP 166368 B

A process for producing a high molecular weight to ultra-high molecular weight linear polyarylene sulphide, which comprises carrying out a two-phase separated polymerisation comprising dissolving an arylene sulphide prepolymer having a melt viscosity of 5 to 3,000 10⁻¹ Pa.s (at 310 deg C, shearing rate = 200 (sec)⁻¹) in a solvent mixture comprising an organic amide with addition thereto of 7 to 30 wt% of water under a strongly alkaline condition (in a pH range of from 9.5 to 14 of the reaction mixture when diluted 10-fold with water) in a temperature range of from 245 deg C to 290 deg C into a liquid-liquid two-phase separated state and maintaining said state for 1 to 50 hours to convert the arylenesulphide prepolymer into a high molecular weight polymer, then separating the polymer from the polymerisation system, and purifying the polymer after neutralisation. (19pp)

Abstract (Equivalent): US 4645826 A

High to ultra-high molecular wt. linear polyarylenesulphide prepn. comprises (a) placing prepolymer in solvent consisting of strongly alkaline mixt. of an organic acid and 7-30wt.% water; (b) heating at 245-290 deg. C to form a liq.-liq. two-phase state with the prepolymer present mostly in one stage; (c) maintaining two-phase state for 1-50 hrs. to convert prepolymer into high mol. wt. arylensulphide polymer, and (d) recovering the polymer.

The prepolymer is an arylenesulphide polymer having melt viscosity 5-300 poise (measured at 310 deg. C) and shear rate 200 per sec. The alkaline mixt. has pH 9.5-14 when diluted 10-fold by water. Pref. prepolymer has arylenesulphide moiety at least one of p-arylenesulphide and m-arylenesulphide moieties.

USE/ADVANTAGE - Polyarylene sulphide is used as highly heat resistant plastic for e.g., electrical instruments and motor vehicles. It is obtd. with satisfactory mol. wt. without using a crosslinking agent or organic acid salt. (12pp) r

Title Terms: TWO; PHASE; SEPARATE; POLYMERISE; STRONG; ALKALINE; CONDITION; FORM; ULTRA; HIGH; MOLECULAR; WEIGHT; LINEAR; POLYARYLENE; SULPHIDE

Derwent Class: A26

International Patent Class (Main): C08G-075/02

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-J05; A10-D01

Plasdoc Codes (KS): 0004 0005 0007 0008 0016 0034 0224 0230 1280 1403 1920
2148 2149 2152 2155 2161 2162 2172 2318 2379 2382 2386 2410 2545 2560
2585 2621 2629

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 030 031 035 038 04& 05- 148 151 155 156 163 225 273 316 344 346
355 357 399 402 405 408 409 437 44& 476 512 546 551 560 567 575 583
589

Derwent Registry Numbers: 1740-U

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-33775

⑪ Int. Cl.⁴
C 08 G 75/02識別記号
NTX庁内整理番号
8016-4J

⑭公告 昭和63年(1988)7月6日

発明の数 1 (全9頁)

⑮発明の名称 高分子量ポリアリーレンスルフィドの製造法

⑯特 願 昭59-126725

⑰公 開 昭61-7332

⑱出 願 昭59(1984)6月20日

⑲昭61(1986)1月14日

⑳発 明 者 飯 塚 洋 福島県いわき市錦町落合1-6
㉑発 明 者 岩 崎 隆 夫 福島県いわき市金山町朝日台119
㉒発 明 者 甲 藤 卓 之 福島県いわき市中岡町1の1の5
㉓発 明 者 椎 木 善 彌 福島県いわき市錦町落合28-1
㉔出 願 人 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
㉕代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名
審 査 官 鈴 木 紀 子
㉖参 考 文 献 特開 昭59-98133 (JP, A) 特公 昭57-334 (JP, B2)

1

2

㉗特許請求の範囲

1 有機アミド溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を少なくとも下記の二段階で行なうことを特徴とする、
5 熔融粘度が1000ポイズ以上のポリアリーレンスルフィドの製造法 (ただし、本発明において熔融粘度は310°Cで剪断速度200(秒)⁻¹で測定したものである)。

(1) アルカリ金属硫化物1モル当り0.5~2.4モルの水が存在する状態で、180~235°Cの温度で反応を行なつて、熔融粘度5~300ポイズのポリアリーレンスルフィドをジハロ芳香族化合物の転化率50~98モル%で生成させる工程、

(2) アルカリ金属硫化物1モル当り2.5~7.0モルの水が存在する状態となるように水を添加すると共に245~290°Cの温度に昇温して、熔融粘度が充分上昇するまで上記の反応を継続する工程。

発明の詳細な説明

発明の背景

技術分野

本発明は、高分子量のポリアリーレンスルフィド (以下、PASという) を製造する方法に関する。さらに具体的には、本発明は、アルカリ金属

硫化物とジハロ芳香族化合物との反応の実施の仕方に主要な特徴を有するPASの製造法に関する。

近年、電子機器部材、自動車部品などとしてますます高い耐熱性の熱可塑性樹脂が要求されてきている。

PASもその要求に応え得る樹脂としての性質を有しているが、このポリフェニレンスルフィドに代表されるPASは分子量の充分高いものが得られ難いという事情があるために、フィルム、シート、繊維などに成形加工するのが極めて難かしいということやその成形物が極めて脆弱であるという大きな問題点があつた。

本発明はこれらの問題点を解決すべく顕著に高分子量のPASを安価に製造する方法を提供するものである。

従来技術

PASの代表的な製造方法としては、N-メチルピロリドン等の有機アミド溶媒中でジハロ芳香族化合物と硫化ナトリウムとを反応させる方法が特公昭45-3368号公報に開示されている。しかし、この方法で製造されたPASは分子量および熔融粘度が低くて、フィルム、シート、繊維などには成形加工することが困難であつた。

このようなところから、高重合度のPASを得るために、上記の方法を改善した方法が種々提案

されている。最も代表的な特公昭52-12240号公報記載のものでは、上記反応系に重合助剤としてアルカリ金属カルボン酸塩を用いている。この方法によれば重合助剤の添加量がアルカリ金属硫化物に対して等モル程度必要とされており、さらに高重合度のPASを得るためには種々の重合助剤のうちでも高価な酢酸リチウムや安息香酸ナトリウムを多量に使用することが必要であり、従って結果的にPASの製造コストが増大して工業的に不利となると思われる。また、この方法では、重合反応後のPAS回収時の処理排水に多量の有機酸等が混入することになって公害上の問題を生ずるおそれがあり、これを防止するためには多大の費用を必要とすることなど、経済的見地から大きな問題があると思われる。

単に熔融粘度ないし分子量が高ければよいのであれば、PASを軽度酸化して架橋構造を導入する方法が利用できよう。しかし、この方法で得られる高分子量PASは線状性がないので、曳糸性および製膜性が不良である。

発明の概要

要 旨

本発明者らは上記の点に鑑み、熔融粘度が高くてしかも線状のPASを、アルカリ金属カルボン酸塩等の重合助剤を使用することなしに、安価に製造する方法を見出すべくアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物との単純重合系での重合メカニズムを詳細に検討した結果、重合の諸条件中で特に共存水の量と重合温度とを重合前段と重合後段で顕著に異ならせることによつて、助剤を用いることなしに著しく高分子量のPASを製造することができることを思いがけずに見出して本発明に到達した。

すなわち、本発明による熔融粘度が1000ポイズ以上のポリアリーレンスルフィドの製造法は、有機アミド溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を少なくとも下記の二段階で行なうこと、を特徴とするものである。

- (1) アルカリ金属硫化物 1 モル当り 0.5~2.4 モルの水が存在する状態で、180~235℃の温度で反応を行なつて、熔融粘度 5~300 ポイズのポリアリーレンスルフィドをジハロ芳香族化合物の

転化率50~98モル%で生成させる工程、

- (2) アルカリ金属硫化物 1 モル当り 2.5~7.0 モルの水が存在する状態となるように水を添加すると共に245~290℃の温度に昇温して、熔融粘度が充分上昇するまで上記の反応を継続する工程。

効 果

本発明では、前段重合後に水を追加すると共に、温度を上昇させて所定の含水量と温度で後段重合を行なうことにより、前段重合をそのまま継続したのでは到底得られない1000ポイズ以上の高い熔融粘度を有するPASを得ることに成功したものである。この方法は、特別の助剤を必要としない極めて簡素なものであるため、助剤の使用に

- 15 基く前記の諸問題は当然に存在せず、経済的にも優れている。得られるPASが高熔融粘度でかつ線状であるため、一般成型品は勿論のこと、すぐれた繊維及びフィルムを得ることができる。
- 20 更に、本発明によれば、重合終了後PASは顆粒状で得られるため、分離、洗滌等の後処理も容易であると共に樹脂材料としてベレット化工程が不要であるという利点も得られる。すなわち、本発明のもう一つの特徴とも言うべきことは、パール状のPASが得られることである。本発明の方法でも攪拌条件などが適切でないと非球状のものが得られることもあるが、多くの場合は得られるPASは非常に粒径のそろつた真球に近いパール状のものである。パール状PASの形成される状態を調べてみると、驚ろくべきことに、例えば特
- 30 開昭59-1536号公報記載の重合完了後に注水し、冷却する方法などのように、重合終了後に反応系を冷却する過程で造粒されるのではなく、後段重合の比較的初期に熔融したPASがパール状に造粒され、この粒子内で反応が進んで熔融粘度が上
- 35 るにつれて、粒子同志が融着しない程度にまで硬化し、いわば化学的な造粒であることがわかった。このような知見は、従来未知であると思料されるものである。

- 40 これまで、PASの重合においては、重合系中に水が多量に存在すると加水分解等の望ましくない反応が起るとされており、系中の共存水量を減らすことに努力が払われてきた。通常は、高熔融粘度のPASを得るためには、アルカリ金属硫化物 1 モル当り共存水 1 モル~2 モルにおさえられ

ていた。本発明の方法のように、重合途中で生成PASの溶融粘度が極めて低い段階で多量の水を添加し、且つ重合温度を高めて更に重合を継続させる方法は未だかつて提案されていなかった。共存水に対する当業者らのこれまでの考え方からすれば、本発明の方法はまさに画期的なものと言うことができる。

発明の具体的説明

PASの製造

本発明によるPASの製造法は、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物との反応を特定の条件の下で実施することからなるものである。

アルカリ金属硫化物

本発明で用いられるアルカリ金属硫化物には、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウムおよびこれらの混合物が包含される。これらのアルカリ金属硫化物は、水和物または水性混合物として、あるいは無水の形で、用いることができる。

これらのアルカリ金属硫化物の中では、硫化ナトリウムが最も安価であつて工業的には好ましい。

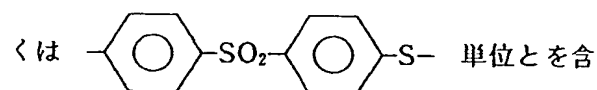
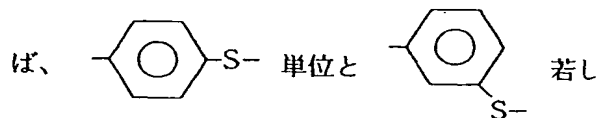
なお、アルカリ金属硫化物中に微量存在することがあるアルカリ金属重硫化物やアルカリ金属チオ硫化塩と反応させるために、少量のアルカリ金属水酸化物を併用してこれら不純物を除去ないし硫化物への変換を計ることができる。

ジハロ芳香族化合物

本発明で使用されるジハロ芳香族化合物としては、例えば特開昭59-22926号公報に記載されているようなジハロ芳香族化合物があり得る。特に、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、p-ジブロムベンゼン、1, 4-ジクロロナフタリン、1-メトキシ-2, 5-ジクロロベンゼン、4, 4'-ジクロロビフェニル、3, 5-ジクロロ安息香酸、4, 4'-ジクロロフェニルエーテル、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジクロロジフェニルスルフォキシド、4, 4'-ジクロロジフェニルケトンなどが好ましい。なかでも、p-ジクロロベンゼンに代表されるパラジハロベンゼンを主成分とするものが好ましい。

ジハロ芳香族化合物の適当な選択組合せによつて2種以上の異なる反応単位を含む共重合体を得

ることができる。例えば、p-ジクロロベンゼンとm-ジクロロベンゼン若しくはp, p'-ジクロロジフェニルスルホンとを組合せて使用すれ



んだ共重合体を得ることができる。

なお、本発明によるPASは上記ジハロ芳香族化合物の重合体であるが、生成重合体の末端を形成させあるいは重合反応しない分子量を調節するためにモノハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）を併用することも、分岐または架橋重合体を形成させるためにトリハロ以上のポリハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）を併用することも、可能である。これらのモノハロまたはポリハロ化合物が芳香族化合物である場合の具体例は、上記具体例のモノハロまたはポリハロ誘導体として当業者にとって自明であろう。具体的には、たとえば、ジクロロベンゼンに若干量のトリクロロベンゼンを組合せて使用すれば、分岐をもつたフェニレンスルフィド重合体を得ることができる。もつとも、繊維、フィルム等を得るには、PASは実質的に線状であることが好ましく、分岐の程度は少ないことが好ましい。

重合溶媒

30 本発明の重合反応において使用する有機アミド溶媒（有機尿素を含む）としては、N-メチルピロリドン（NMP）、N-エチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタム、テトラメチル尿素、ヘキサメチルりん酸トリアミド等及びこれらの混合物をあげることができる。これらのうちでは、N-メチルピロリドンが特に好ましい。重合溶媒としての有機アミドは、非プロトン化合物であることが望ましい。

40 有機アミド溶媒の使用量は、アルカリ金属硫化物1モルあたり0.2～5リットルの範囲が好ましい。

重 合

(1) 定義

本発明による重合は、重合反応系に存在する水の量および反応温度に関して異なる少なくとも二段階で行なわれる。ここで、「少なくとも二段階」ということは、この二段階の組合せに基因する本発明の効果が実現される限り、これらの二工程の前、後または中間に補助的な工程を附加してもよいことを意味するものである。

(2) 前段重合

さて、本発明での第一の工程では、換言すれば前段重合では、アルカリ金属硫化物 1 モル当り、0.5 モル～2.4 モルの水を含む重合反応系で、180℃～235℃の温度で、重合反応系中のジハロ芳香族化合物の転化率が50モル%～98モル%になるまで重合を行なつて、熔融粘度 5～300 ポイズの PAS を得る（本発明において熔融粘度は310℃で剪断速度200(秒)⁻¹で測定したものであることは前記したところである）。

実施に際しては、先ず、有機アミド溶媒に、望ましくは不活性ガス雰囲気下、常温～130℃の範囲でアルカリ金属硫化物およびジハロ芳香族化合物を加えて、所定の温度に昇温して反応させる。ここで、アルカリ金属硫化物中の含有水量が所定の量より少ない場合には、必要量を添加補充する。多過ぎる場合には、当業者らにとつて公知の方法、すなわち、ジハロ芳香族化合物を添加する前に溶媒（およびアルカリ金属硫化物）を150℃から210℃程度まで昇温しながら常圧下に水の不必要量を系外に追い出す。この際、水を除去し過ぎた場合には、不足分を添加補充すればよい。重合系の共存水量は仕込みアルカリ金属硫化物 1 モル当り、0.5 モル～2.4 モルの範囲である。特*

$$\text{転化率} = \frac{\text{DHA仕込量 (モル)} - \text{DHA残存量 (モル)}}{\text{DHA仕込量 (モル)} - \text{DHA過剰量 (モル)}} \times 100$$

(2) (1)の以外の場合

$$\text{転化率} = \frac{\text{DHA仕込量 (モル)} - \text{DHA残存量 (モル)}}{\text{DHA仕込量 (モル)}} \times 100$$

前段重合から後段重合への切換え時点で、PASの熔融粘度は5ポイズ以上かつ300ポイズ以下であるべきである。10ポイズ以上かつ200ポイズ以下であれば、熔融粘度1000ポイズ以上の高重合度のPASを得るのにより適している。5ポイズ未満では後段重合時に共存水量を増すか重合温度を下げる必要がある、重合系の分解および反応速度の低下が起り易い。300ポイズを超える

*に、1.0モル～2.0モルの範囲は高分子量のPASを得やすい。0.5モル未満では生成PASの分解等望ましくない反応が起るし、一方2.4モルを超過する場合にも重合速度が著しく小さくなつたり、系が分解したりするおそれがあるので、いずれも好ましくない。

前段重合は、180℃乃至235℃で行なわれる。温度が低すぎると速度が遅すぎるし、235℃をこえると後段重合で1000ポイズ以上のPASになりがたい。

ジハロ芳香族化合物の使用量はアルカリ金属硫化物 1 モル当り0.9モル～1.1モルの範囲が望ましく、特に0.98モル～1.05モルの範囲が高分子量のPASを得るのに好ましい。0.9モル未満または1.1モルを超過する場合は、加工に適した高粘度のPASを得難いので好ましくない。

前段重合の終点、すなわち前段重合から後段重合に切り換える時点は、系内のジハロ芳香族化合物の転化率が50モル%～98モル%に達した時点である。転化率が50モル%未満では後段重合の際分解等望ましくない反応が起る。逆に、転化率が98モル%を超過すると、後段重合を行なつても高重合度のPASを得難い。転化率85モル%～95モル%程度が、安定に高重合度のPASが得られるので好ましい。

ここで、ジハロ芳香族化合物の転化率は、以下の式で算出したものである。

(1) ジハロ芳香族化合物（DHAと略記する）をアルカリ金属硫化物よりモル比で過剰に添加した場合

と、共存水量を減らすか重合温度を上げる必要があり、それぞれポリマー収率の低下および重合系の分解が起るので好ましくない。

(3) 後段重合

本発明での第二の重合では、換言すれば後段重合では、前段重合スラリーに水を添加して重合系中の全水量を仕込アルカリ金属硫化物 1 モル当り2.5モル～7.0モルにし、245℃～290℃に昇温し

て、重合を継続する。得られるPASの加工性及びその成形物の物性上から、後段重合によつて溶解粘度1000ポイズ以上のPASが得られるまで重合を継続することが望ましい。

系中の全水量が2.5モル未満、または7.0モルを超過すると、生成PASの溶解粘度が低下する。特に、3.5モル～5.0モルの範囲で後段重合を行なうと、高溶解粘度のPASが得られ易いので好ましい。また、重合温度が245℃未満では低溶解粘度のPASしか得られない。一方、290℃を越えると、生成PASや重合溶媒が分解するおそれがある。特に、250℃～270℃の範囲が高溶解粘度のPASが得られ易いので好ましい。

本発明での後段重合段階は前段で生成したPASの単なる分別・冷却による造粒の工程ではなく、前段PASに著しい溶解粘度の上昇を起させるためのものである。この際、重合反応によるPASの溶解粘度上昇の結果として、PASが固くなり、造粒も付随的に起る。溶解粘度が5倍以上、特に10倍以上に上昇させることが、この造粒の点からは好ましい。従つて、後段重合の重合時間はこの点から定まるのであり、具体的には0.5～20時間程度ということになる。重合時間が短かすぎると低溶解粘度のPASしか得られず、逆に長すぎても系の分解が起る。好ましい重合時間は1～15時間、特に好ましい重合時間は3～10時間、である。

前段重合から後段重合への切換えは、前段重合で得られたスラリーを別の反応容器に移して後段重合条件に服させることによつて行なつてもよいし、前段重合と後段重合とを同一の反応容器中で重合条件を変更することによつて行なつてもよい。水を添加する時期は前段重合後であり、水を添加すると共に245～290℃の温度に昇温して上記の反応を継続する。水も添加すると共にということは、後段重合の温度に昇温する前か、昇温途中か、あるいは後段重合の温度に昇温した後のいずれであってもよいことを意味する。共存水の少ない状態で後段重合の温度に長時間保つたのち水を添加したのでは、高溶解粘度のPASが得られないので好ましくない。

(4) 後処理

本発明の重合方法における後処理は、常法によつて行なうことができる。すなわち、後段重合反

応の終了後、冷却した生成物スラリーをそのままあるいは水分などで稀釈したから分別し、水洗分別を繰り返して乾燥することにより、PASを得ることができる。

5 生成PAS

本発明の方法により得られるPASは、1000ポイズ以上の高溶解粘度をもちかつ実質的に線状なので、強靱な耐熱性フィルム、シート、繊維等に極めて容易に成形加工することができる。さらにまた、このPASは射出成形、押出成形、回転成形などによつて種々のモールド物に加工することができるが、これは肉厚のものであつてもクラックが入り難い。

更に本発明の重合体にカーボン黒、炭酸カルシウム粉末、シリカ粉末、酸化チタン粉末等の粉末状充填材、又は炭素繊維、ガラス繊維、アスベスト、ポリアラミド繊維などの繊維状充填剤を充填して使用することができる。

本発明はまたポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリアリーレン、ポリアセタール、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ABSなどの合成樹脂の一種以上を混合して使用することもできる。

実験例

25 実施例 1

(1) 前段重合

20リットルオートクレーブにN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略記する）11.0kgと46.02重量%の Na_2S を含む $\text{Na}_2\text{S}5$ 水塩結晶（長尾ソーダ社製）4.239kg（ Na_2S として25.0モル）を仕込、窒素雰囲気下に約2時間かけて攪拌しながら徐々に203℃まで昇温して、水1.585kg、NMP1.96kgおよび0.58モルの H_2S を留出させた。この場合、系中の水の量は Na_2S 1モル当り約1.6モルになつてゐる。

130℃まで冷却したのち、パラジクロロベンゼン（以下p-DCBと略記する）3.59kg（24.42モル）とNMP3.17kgとを加えて210℃で10時間重合させて、前段重合スラリー（S-1）を得た。

スラリー中の残存p-DCB量をガスクロマトグラフ法によつて求め、前記の転化率を算出する式(1)に従つてp-DCB転化率を求めた。転化率は95.0モル%であつた。

スラリー100gをとり、そのまま吸引濾過して

液状成分を除去した。次いで固形分を約1kgの脱イオン水中に分散させ、再度吸引濾過して、生成PPSを洗浄した。この様な操作を3回くり返したのち、100°Cで2時間乾燥して（空気雰囲気下）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）粉を得た。これを予熱なしに320°Cで30秒間熔融プレスして得たプレスシートについて、高化式フローテスター（島津製作所製）を用いて310°C（予熱5分）で熔融粘度を測定した。剪断速度200sec⁻¹に換算して105ボイズであつた。

(2) 後段重合

スラリー（S-1）754g（仕込Na₂S1モル相当）を1リットルオートクレーブに仕込み、水52.2g（全水量として4.5モル／Na₂S1モルになる）を添加し、窒素雰囲気下に250°Cに昇温して10時間重合させた。p-DCBの転化率は99.0%であつた。冷却後、孔眼寸法約0.1mmの篩でパール状PPSをNMP、PPSオリゴマー等から篩別した。次いで、脱イオン水でくり返し洗浄したのち、100°Cで3時間乾燥して、下記のような粒度分布（水篩法による）をもつPPSを得た。収率は約84%であつた。ここで言う収率とは、重合モノマーが全て高重合のPASに転化したと仮定した量（理論量）に対する回収されたパール状PASの割合である。

粒径	0.35mm以下	0	重量%
〃	0.35~0.42	0.2	〃
〃	0.42~0.71	13.5	〃
〃	0.71~1.00	52.2	〃
〃	1.00~1.41	34.1	〃
〃	1.41mm以上	0	〃

得られたパール状PPSの見掛比重は43g/dlであつた。また、熔融粘度は5000ボイズであつた。

実施例 2~8

S-1のスラリーを用いて実施例1と同一の操作で重合時間を1~15時間の範囲で変えて後段重合を行なつた（実施例2~5）。また、S-1のスラリーを用い、添加水分の量を変えて共存水量としてH₂O／Na₂Sモル比3.0~5.0の範囲で後段重合を行なつた（実施例6~8）。いずれの場合にも、熔融粘度の高いパール状のPPSが得られた。結果は、まとめて表-2に示す通りである。

実施例 9~19

実施例1の前段重合とはほぼ同様の方法により、

モル比（p-DCB／Na₂Sモル比）、共存水量（H₂O／Na₂Sモル比）、仕込濃度（NMP1kg中のNa₂Sモル数）、重合温度、重合時間を変えて、各種前段スラリー（S-2~7、S-10~14）を得た。それぞれについて転化率および生成PPSの熔融粘度を求めた。重合条件、結果は、表-1に示した通りである。

次に、これらのスラリーを用い、後段重合条件を表-2に示すように変えて、後段重合を行なつた。結果は、表-2に示す通りであつた。いずれの場合にも、高熔融粘度でほとんどの場合パール状の粒子を得ることができた。

比較例 1

前段重合スラリー（S-1）754gを1リットルオートクレーブに仕込み、水は添加せずに、窒素雰囲気下に250°Cで10時間後段重合を行なつた。

冷却後、吸引濾過してPPSをNMPから分離した。次いで、このPPSを脱イオン水でくり返し洗浄したのち、100°Cで5時間乾燥して、微粉状のポリマーを得た。収率98%、熔融粘度80ボイズ、見掛比重は12g/dlであつた（結果を表2にまとめてある）。

比較例 2

前段重合スラリー（S-1）754gを1リットルオートクレーブに仕込み、水を115.2g添加し（全水量8.0モル）、窒素雰囲気下に235°Cで10時間後段重合を行なつた。

冷却後、比較例1と同様にしてPPSを回収した。細かい砂状のポリマーが得られた。収率97%、熔融粘度は410ボイズであり、後段重合で水が多すぎると熔融粘度が高くなることが判る（結果を表2に示してある）。

比較例 3

共存水の量をNa₂S1モル当り2.5モルとした以外は、実施例1とほとんど同じ手順で210°Cで10時間重合を行なつて、前段重合スラリー（S-8）を得た。転化率89.8%、前段PPSの熔融粘度は5ボイズ以下であつた（結果を表1にまとめてある）。

このスラリー770gを1リットルオートクレーブに仕込み、水36gを追加して、窒素雰囲気下に250°Cで10時間後段重合を行なつて、顆粒状のPPSを得た。収率78%、PPSの熔融粘度は430ボイズであつた。前段重合の水量が多すぎると熔融

粘度が高くなり、また後段重合後のスラリーは悪臭がして分解済みであった（結果を表2にまとめてある）。

比較例 4

20 リットルオートクレープにNMP12.0 kg、46.02重量%の Na_2S を含む $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水塩結晶4.07 kg（ Na_2S として24.0モル）、p-DCB3.705 kg（25.20モル）を仕込み、水抜きせずに窒素雰囲気下に210°Cで20時間反応させて、前段重合スラリー（S-9）を得た。転化率は、83.0%、前段で得られたPPSの熔融粘度は5ボイズ以下であった（結果を表1にまとめてある）。

このスラリー（S-9）824 gを1 リットルオートクレープに仕込み、窒素雰囲気下に250°Cで10時間後段重合を行なったところ、分解が起つて、重合は進行しなかった。少量得られた顆粒状PPSの熔融粘度は、20ボイズ以下であった（結果を表2にまとめてある）。

比較例 5

比較例4で得た前段重合スラリー（S-9）824 gを1 リットルオートクレープに仕込み、水は添加せずに、窒素雰囲気下に210°Cで更に30時間重合を行ない、結局、 Na_2S 1モル当り約5.1モルの共存下の存在下に210°Cで通算50時間重合を行なったところ、反応液は悪臭がして分解していた。少量回収されたPPSの熔融粘度は、20ボイズ以下であった。

比較例 6

前段重合スラリー（S-5）898 g（ Na_2S 仕込量1.2モル相当）を1 リットルオートクレープに仕込み、窒素雰囲気下に250°Cで昇温して5時間重合を行なつて、反応を完結させた。冷却後、150 gをサンプリングし、転化率を算出する式(4)に従つて転化率および生成PPSの熔融粘度を求めた。

転化率99.2モル%

PPSの熔融粘度82ボイズ

次いで、残りのスラリーに水57.6 gを添加し（全量で4.5モル）、窒素雰囲気下に250°Cに再昇温して、10時間反応させて、砂状ないし顆粒状のPPSを得た。収率68%、見掛け比重31 g/dl、熔融粘度900ボイズであった。粒度分布は、次に示す通りであった。

粒径0.105 mm以下

0 重量%

// 0.105~0.35	24.3 //
// 0.35~0.42	12.7 //
// 0.42~0.71	43.5 //
// 0.71~1.00	10.8 //
// 1.00~1.41	5.0 //
// 1.41 mm以上	3.7 //

前段重合で転化率が余りに大となると、本発明の条件で後段重合しても熔融粘度は大とならない。

10 実施例 20

10 リットルオートクレープのNMP4500 gと、46.02重量%の Na_2S を含む $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水塩結晶1696 g（ Na_2S として10モル）とを仕込み、窒素雰囲気下に徐々に202°Cまで昇温しながら水683 g、NMP417 gおよび0.31モルの H_2S を留出させた。この場合、系中の水の量は Na_2S 1モル当り約1.33モルである。130°Cまで冷却後、p-DCB1439 g（p-DCB/ Na_2S モル比1.01/1.00）とNMP762 gとを加え、210°Cで10時間重合を行なつて、前段重合スラリーを得た。これを少量サンプリングして調べたところ、転化率は93.5%、生成PPSの熔融粘度は約100ボイズであった。

次いで、この前段重合スラリーを冷却せずに、水466 gを窒素で圧入し（全水量として、 Na_2S 1モル当り4.0モルになる）、260°Cに昇温して10時間後段重合を行なつた。p-DCBの転化率は99.4%であった。以下、実施例1と同様にパール状のPPSを回収した。ポリマー収率86%、熔融粘度7400ボイズであった。

30 比較例 7

前段重合スラリー（S-1）754 gを1 リットルオートクレープに仕込み、水は添加せずに（全水量は Na_2S 1モル当り1.6モル）、窒素雰囲気下に250°Cに昇温して5時間重合を継続して、反応を完結させた。次いで、冷却せずに、水52.2 gを窒素ガスで圧入した。温度は一旦約220°Cまで低下したが、更に加熱して250°Cまで回復したところで、ただちに加熱を中止し、冷却した（冷却造粒法）。実施例1と同様の操作で回収を行なつて、顆粒状（非球状）のPPSを得た。p-DCBの転化率99.3%、収率70%、PPSの熔融粘度260ボイズであった。なお、得られたPPSの粒度分布は、比較例6のものに類似していた。

比較例 8

Na₂S1モル当り1.6モルのH₂Oを含む条件で210℃/10時間の重合を行なつて得たスラリー（S-1）754gを1リットルオートクレーブに仕込み、水52.2g（全水量としてNa₂S1モル当り4.5モルになる）を添加し、窒素雰囲気下に室温から250℃まで約1時間かけて昇温した。250℃に到達後、ただちに冷却した。p-DCBの転化率は95.8%であつた。以下、実施例1と同様に後処理を行なつた。顆粒状（非球状）のPPSが得られた。ポリマー収率は約68%、熔融粘度は400ボイズであつた。

実施例 21

実施例1と全く同じ条件で前段重合を行ない、

250℃で10時間後段重合を行なつた。次いで、攪拌を止めたまま250℃に30分間保つたのち、攪拌を止めた状態で約2時間かけて室温まで冷却した。以下、実施例1と全く同様の後処理を行なつて、ほぼパール状のPPSを得た。収率83%、熔融粘度5400ボイズであつた。

得られたPPSの粒度分布は実施例1とほぼ同じであり、個々の粒子は扁平になつたり融着したりしていなかつた。従つて、パール状の粒子は後段重合後の冷却の過程でできてくるのではなく、後段重合中に形成されて、徐々に融着しない程度に硬化していくものと考えられる。

表1 前段重合スラリー

スラリー	重 合 条 件					前段転化率 (モル%)	生成ポリマーの粘度 η _{sp}	備考
	仕込濃度 (Na ₂ Sモル/ 1kgNMP)	モノマー比 (P-DCB/ Na ₂ Sモル比)	共存水量 (H ₂ O/ Na ₂ Sモル比)	重合 温度 (℃)	重合時 間 (時間)			
S-1	2.00	1.00	1.6	210	10	95.0	105	実施例
2	〃	〃	〃	〃	5	90.8	50	〃
3	〃	〃	〃	〃	20	96.7	250	〃
4	〃	〃	1.1	〃	10	95.6	125	〃
5	〃	1.02	1.3	〃	10	96.0	94	〃
6	〃	1.00	1.4	〃	10	95.7	84	〃
7	〃	〃	2.0	〃	10	95.1	45	〃
8	〃	〃	2.5	〃	10	89.8	<5	比較例
9	〃	1.05	5.1	〃	20	83.0	<5	〃
10	〃	1.00	1.4	〃	1	56.4	5	実施例
11	〃	〃	〃	〃	3	77.3	5	〃
12	〃	1.01	1.5	220	5	92.4	45	〃
13	〃	〃	〃	230	5	94.5	35	〃
14	2.50	1.01	1.4	210	10	93.2	40	〃

表2 後 段 重 合 結 果

No.	後段重合条件					後段 転化 率 (%)	収率 (%)	熔融粘度 $\eta^{\frac{1}{2}}$ (ポイズ)	$\eta^{\frac{1}{2}}/\eta^{\frac{1}{2}}$	備 考
	前段 スラ リー	P-DCB/ Na ₂ Sモ ル比	共存水 量 (H ₂ O/ Na ₂ Sモ ル比)	重合 温度 (°C)	重合 時間 (時間)					
実施例 1	S-1	1.00	4.5	250	10	99.0	84	5000	[48]	パール状
〃 2	〃	〃	〃	〃	1	97.4	72	1300	[12]	〃
〃 3	〃	〃	〃	〃	3	98.6	74	2100	[20]	〃
〃 4	〃	〃	〃	〃	5	98.6	79	3060	[29]	〃
〃 5	〃	〃	〃	〃	15	99.3	82	4800	[46]	〃
比較例 1	〃	〃	1.6	〃	10	99.6	98	80		微 粉
実施例 6	〃	〃	3.0	〃	〃	98.9	78	3200	[30]	パール状
〃 7	〃	〃	4.0	〃	〃	98.9	83	4500	[43]	〃
〃 8	〃	〃	5.0	〃	〃	99.1	85	3400	[32]	〃
比較例 2	〃	〃	8.0	235	10	98.7	97	410		細砂状
実施例 9	S-2	〃	4.5	250	10	98.7	79	3300	[66]	パール状
〃 10	S-3	〃	〃	〃	〃	99.5	79	3800	[15]	顆粒状(非球)
〃 11	S-4	〃	〃	〃	〃	99.0	83	5000	[40]	パール状
〃 12	S-5	1.02	〃	〃	〃	99.2	86	3500	[37]	〃
〃 13	S-6	1.00	〃	〃	〃	98.9	82	7000	[83]	〃
〃 14	S-7	〃	〃	〃	〃	98.9	83	5600	[124]	〃
比較例 3	S-8	〃	〃	〃	〃	98.5	78	430		顆粒状(非球)、 分解
〃 4	S-9	1.05	5.1	〃	〃	98.8	—	<20		顆粒状(非球)、 分解
実施例15	S-10	1.00	4.5	〃	〃	98.4	69	1800	[360]	顆粒状、分解の 徴候かすかに有
〃 16	S-11	〃	〃	〃	〃	98.6	81	2100	[420]	パール状、分解 の徴候かすかに 有
〃 17	S-12	1.01	4.5	260	10	99.3	86	6000	[133]	パール状
〃 18	S-13	1.01	4.5	260	10	99.3	85	5200	[149]	〃
〃 19	S-14	1.01	4.0	255	10	99.2	87	3000	[75]	〃

(*) ($\eta^{\frac{1}{2}}/\eta^{\frac{1}{2}}$): 後段重合による熔融粘度上昇倍率

昭和59年特許願第126725号(特公昭63-33775号、昭63.7.6発行の特許公報3(3)-60〔823〕号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.⁵
C 08 G 75/02

特許第1645202号
識別記号 庁内整理番号
NTX 7167-4J

記

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 有機アミド溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロベンゼンを主成分とするジハロ芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを得る方法において、この反応を少なくとも下記の二段階で行なうことを特徴とする、熔融粘度が1000ポイズ以上のポリアリーレンスルフィドの製造法(ただし、本発明において熔融粘度は310℃で剪断速度200(秒)で測定したものである)。
 - (1) 仕込アルカリ金属硫化物1モル当り0.5~2.4モルの水が存在する状態で、180~235℃の温度で反応を行なつて、熔融粘度5~300ポイズのポリアリーレンスルフィドをジハロ芳香族化合物の転化率50~98モル%で生成させる工程、
 - (2) 仕込アルカリ金属硫化物1モル当り2.5~7.0モルの水が存在する状態となるように水を添加すると共に245~290℃の温度に昇温して、熔融粘度が充分上昇するまで上記の反応を継続する工程。」と補正する。
- 2 第3欄36~37行「ジハロ…化合物」を「ジハロベンゼンを主成分とするジハロ芳香族化合物」と補正する。
- 3 同欄41行「(1)」の次に「仕込」を挿入する。
- 4 第4欄2行「(2)」の次に「仕込」を挿入する。
- 5 第5欄29~32行「本発明…特に、」を「アルカリ金属硫化物と反応させるジハロ芳香族化合物としては、例えば特開昭59-22926号公報に記載されているような、」と補正する。
- 6 同欄40行「などが好ましい。なかでも、」を「などがあるが、本発明では、ジハロベンゼンを主成分とするジハロ芳香族化合物を使用し、特に、そのなかでも、」と補正する。
- 7 第6欄12~13行「上記…化合物」を「上記ジハロベンゼンを主成分とするジハロ芳香族化合物」と補正する。
- 8 第7欄10行「前段重合では、」の次に「仕込」を挿入する。
- 9 第10欄34行「水の量は」の次に「仕込」を挿入する。
- 10 第11欄14行「4.5モル/」の次に「仕込」を挿入する。